

부틸메타크릴레이트의 환경친화적인 광중합 및 열분해 특성

이내우[†] · 최재욱 · 설수덕^{*}

부경대학교 안전공학과 · ^{*}동아대학교 재료금속 · 화학공학부
(2002. 3. 4. 접수 / 2002. 5. 24. 채택)

A Characteristics of Environmental Fraternalive Photopolymerization and Thermal Degradation on Butyl Methacrylate

Nae-Woo Lee[†] · Jae-Wook Choi · Soo-Duck Seul^{*}

Department of Safety Engineering, Pukyong National University

^{*}Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Dong-A University

(Received March 4, 2002 / Accepted May 24, 2002)

Abstract : This study is the series of photopolymerization on alkyl methacrylate(AMA) to continue further research. The objective of this work is to investigate the environmental fraternalive characteristics of photopolymerization kinetics on n-Butyl methacrylate(BMA) and comparing the decomposition behavior to other AMA. The experiment was done in aqueous solution under the influence of photo-initiator concentration(0.05~0.25mol/l), light intensity(5000~9000 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$) and monomer concentration(2.0~6.0mol/l).

n-BMA was polymerized to high conversion ratio using hydrogen peroxide(H_2O_2), and the kinetics model we have obtained is as follows.

$$R_p = k_p [S]^{0.24} [M]^{0.33} [L]^{1.53} \exp^{(27.19/RT)}$$

The differential method of thermogravimetric analysis(Friedman method) was used to obtain value of activation energy on decomposition reaction. The average value of it was 27.5Kcal/mol.

Key words : n-Butyl methacrylate(BMA), alkyl methacrylate(AMA), polymerization, activation energy.

1. 서 론

광화학반응(photochemical reaction)을 이용해서 AMA(alkyl methacrylate)를 환경친화적으로 이용하기 위한 연구가 많이 진행되었다^{1,2}. 산업의 발달에 따라 수백만종의 화학물질이 사용되고 또한 개발중에 있다. 그 중에서 냄새를 유발하는 물질이 약 50만종이고 약 1만종 정도는 악취물질로 분류되고 있으며 이러한 악취유발물질은 인체에 유해물질로서 정신적으로도 많은 피해를 유발시킨다³⁻¹³. 이러한 작업환경적인 문제를 야기시키는 악취를 처리하기 위한 일반적인 방법은 환기 또는 방향제를 사용하거나 탈취장치를 이용하는 방법 등이 있는데 이것은 본질적인 방법이 아니다. 탈취장치를 설치하는

것이 효과적인 방법이 될 수 있으나 기존 구조물내에 설치하려면 공간이 필요하다는 점과 탈취제의 교체에 따른 비용이 필요하다는 문제점을 가지고 있다. 따라서 이와같은 방법들의 단점을 보완하는 측면에서 높은 제거효율과 경제성을 갖는, 이차적인 환경오염을 발생시키지 않는 방법을 활용하는 것이 가장 바람직하다.

광중합반응(photopolymerizaion)¹⁴⁻²⁰은 중합을 위하여 유기용제 등을 전혀사용하지 않기 때문에 산업안전보건적인 문제가 전혀 없으며, 광중합시의 중합의 에너지원으로서 전자복사 및 빛을 이용하는 방법으로서 빛의 강도를 변화시킴으로서 분자량분포를 조절할 수 있으며 빛이 조사된 부분에만 반응이 순간적으로 진행되므로 잉크, 광경화성수지 등에 넓게 적용되고 있다.

광개시제에 의한 라디칼중합의 개시는 일반적으

[†]To whom correspondence should be addressed.
nwlee@pknu.ac.kr

로 빛을 흡수하여 분자자체가 분해하여 라디칼을 형성하는 광개열형²¹⁾, 빛을 흡수하여 활성화상태가 되어 수소공여체에 의한 전자이동으로 라디칼을 형성하는 수소흡인형²²⁾ 및 단량체와 전하이동착체에 의한 광중합개시²³⁾는 비닐단량체에 매우 유용하며, 복잡한 장치를 필요로 하지 않기 때문에 공업적으로 비닐 단량체의 생산, 천연, 합성섬유에 많이 이용되고 있다.

광중합반응은 종래의 열중합반응(thermal polymerization)방식인 균일계의 괴상, 용액중합 그리고 불균일계의 현탁, 유화중합과 비교할 때 여러가지의 장점을 가지고 있다. 비닐중합에서 산화환원 개시제(redox initiator)로 과산화수소를 사용하는 연구가 오래전부터 광범위하게 알려져 왔다. 수용성 광중합에는 광개시제로 과산화수소를 사용한 결과는 이미 보고되고 있으나, 비닐 단량체의 벌크나 비수용성 중합에 대해서는 과산화수소의 사용은 매우 제한적으로 보고²⁴⁾되고 있다. 또한 Nandi와 Palit²⁴⁾는 methyl methacrylate의 벌크와 용액중합에서 개시제로 과산화수소를 사용한 연구를 했는데, 이 온도에서 자외선의 광활성화 에너지를 첨가할 경우 과산화수소의 개시제 활동이 왕성하여 부반응이 수반되지 않고 좋은 결과를 얻을 수 있다.

합성된 중합체의 열분해(thermal degradation)는 중합의 역반응으로 간주되고 반응기구나 속도를 해석하는데 매우 중요하다. 이 중에서 열분석방법^{25,26)}은 고도의 정밀성을 가지기 때문에 많이 활용되므로 이 방법을 이용하여 열중합시의 활성화에너지와 비교하였다.

본 연구는 전보^{1,2)}의 이론적인 근거에 의하여 광개시제로 과산화수소(H₂O₂), 단량체로 n-Buthyl methacrylate(BMA)를 사용하였고, alkyl methacrylate(AMA)전체에 대한 특성연구를 하기 위한 연구결과이다. 중전에 다량으로 사용하던 유기용매 대신에 소량의 용제로서 벤젠을 사용하여 개시제의 농도, 단량체와 용제와의 혼합비율 및 광조사의 세기변화에 따른 광중합반응과 그 역반응인 열분해특성을 고찰함으로써 환경친화적인 방법으로 제품개발을 하고자 함이 그 목적이다.

2. 실험

2.1. 시료

실험에 사용한 고분자 단량체는 n-Buthyl meth-

acrylate(BMA)로서 일본 Junsei사제 1급 시약이며 중합억제제를 제거하기 위해 NaOH 수용액 및 증류수로 각각 세척한 후 질소기류하에서 CaCl₂로 건조시켜 사용하였다. 용매인 벤젠과 광개시제인 과산화수소(H₂O₂)는 일본 Junsei사제로 1급시약을 정제없이 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 광중합 및 열분석장치

BMA의 광중합실험에 사용한 장치는 미국 Spectronics사 UV Crosslinker XL-1500으로서 Fig. 1과 같다. 광중합장치내에 자외선 램프($\lambda=365\text{nm}$, 90 W)가 있고 그 아래 10cm 위치에 순환식 항온장치($\pm 0.056^\circ\text{C}$)가 부착된 UV cell을 설치하여, 그 속에 각 조건별 시료를 교대로 넣고 광조사시켜 광중합하였다.

합성된 중합체의 열분해거동 및 잔류물의 함량 등을 확인하기 위하여 열중량분석(Du Pont Instrument : model 951 TGA)을 하였다. 시료의 중량은 $10 \pm 0.1\text{mg}$, 질소분위기(유량 60ml/min)에서 가열속도 4~20°C로 변화시켜 분해거동을 확인하였다.

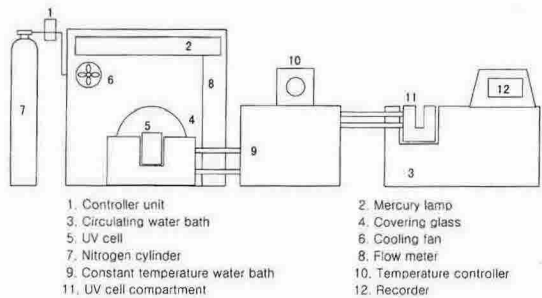


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for photopolymerization

2.2.2. 단일중합체의 합성

BMA의 단일중합에서 실험조건은 Table 1에, 단량체로부터 중합된 PBMA의 중합체에 대한 구조는 Table 2에 나타내었다. 각 조건에서 시료를 광중합한 중합액을 일정시간 간격으로 채취한 후 메탄올에 각각 넣어 중합체를 침전시켜, 유리필터로 여과하고 진공건조기에서 수일간 감압, 건조하여 중합체 생성을 확인하였다.

Table 1. Experimental condition of BMA photopolymerization

Homopolymerization	
Temperature	30~50°C
Solvent	benzene
Monomer	n-Butyl methacrylate(BMA)
Monomer Conc.	2~6(mol/l)
Initiator	0.05~0.25(mol/l)
Light intensity	5000~9000(μ J/cm ²)
Reaction time	150(min.)

Table 2. Molecular formula of photopolymerized polymer.

Name	Molecular formula
PBMA Poly(buthyl Metscrylate)	$\left[\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right]_n$

2.2.3. 중합체의 전화율

각 단일중합체의 전화율의 산출은 10분 간격으로 3시간동안 시료가 담긴 UV cell을 자외선 분광기(일본 Shimadzu사, UV-160A)에 넣고 파장 200~350nm 사이에서 자외선의 조사에 따른 흡수스펙트럼을 관찰하여 최대흡광도 변화값의 검량곡선으로부터 조건별 전화율을 산출하였다.

단일 중합액은 20분 간격으로 5시간동안 메탄올에 침전, 여과, 건조시켜 얻어진 중합체의 무게를 측정하여 각각의 전화율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 개시제농도의 영향

Fig. 2는 반응온도(30°C), 광조사에너지(6000 μ J/cm²), BMA의 농도(2.0mole)를 일정하게 고정시킨 조건에서 개시제(H₂O₂)의 농도를 0.05~0.25 mole로 변화시켜 얻은 전화율을 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 개시제의 농도가 증가할수록 반응속도는 증가하였으며, 초기농도(0.05~0.1mole)에서는 거의 유사한 전화율을 나타냈으나 시간의 경과에 따라 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. BMA의 PBMA로의 전화율은 83~87%의 범위로 나타났으며, 초기전화율은 약 80%에서부터이다.

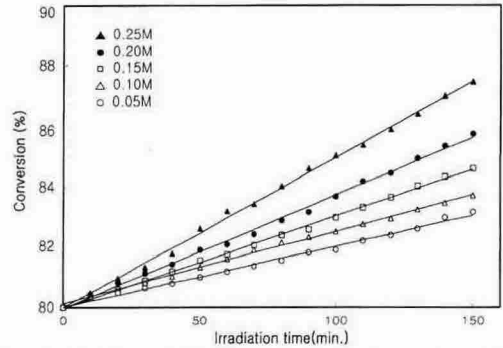


Fig. 2. Variation of PBMA content with the various H₂O₂ concentration and irradiation time. (light intensity =6000 μ J/cm², T=30°C, BMA concentration=2.0M)

3.2. 단량체농도의 영향

Fig. 3은 반응온도(30°C), 광조사에너지(6000 μ J/cm²), 개시제의 농도(0.05mole H₂O₂)를 일정한 조건으로 고정시키고 BMA단량체의 농도를 2.0~6.0mole 까지 변화시켜 얻은 각각의 전화율을 시간에 따른 변화량으로 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 단량체의 농도가 증가할수록 반응속도는 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 PBMA로의 전화율은 83~88%의 범위로 나타났으며 초기전화율은 약 74%에서부터이다.

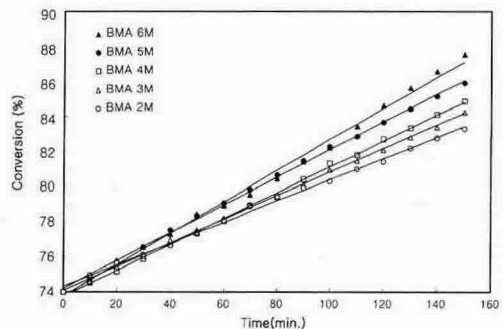


Fig. 3. Variation of PBMA content with the various BMA mole concentration and irradiation time. (light intensity=6000 μ J/cm², T=30°C, Initiator concentration=0.05M H₂O₂)

3.3. 광조사에너지 세기의 영향

Fig. 4는 반응온도(30°C), BMA의 농도(2.0mole), 개시제의 농도(0.05mole H₂O₂)를 일정한 조건으로 고정하고 광조사에너지를 5000에서 9000 μ J/cm²로 변화시켜 얻은 결과로서 각각의 전화율을 시간에 대한 변화량으로 나타낸 것이다.

그림에서 나타난 바에 의하면 개시제의 농도나 단량체의 농도변화의 경우와는 다르게 광조사에너지의 크기에 따라 많은 전환율의 차이를 나타내었다. 광조사에너지가 증가할수록 반응속도는 증가하는 경향을 나타내었고, PBMA로의 전환율은 다른 경우와는 비슷하게 83~88%의 범위를 나타냈으며 초기전환율은 약 80%에서부터이다.

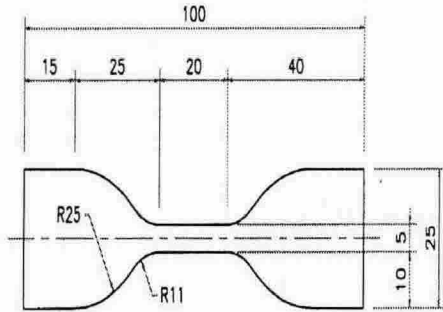


Fig. 4. Variation of PBMA content with the various light intensity and irradiation time. (BMA concentration =2.0M, T=30°C, Initiator concentration=0.05M H₂O₂)

3.4. 반응온도의 영향

Fig. 5는 광조사에너지(6000 μJ/cm²), BMA의 농도(2.0mole), 개시제의 농도(0.05mole H₂O₂)를 일정한 조건으로 고정시키고 반응온도를 30~50°C로 변화시켜 얻은 결과로서 각각의 전환율을 시간에 대한 변화량으로 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 반응온도가 증가할수록 반응속도는 급격히 증가하는 경향을 나타내었으며, PBMA로의 전환율은 83~88%의 범위를 나타냈으며 초기전환율은 약 74% 정도이었다.

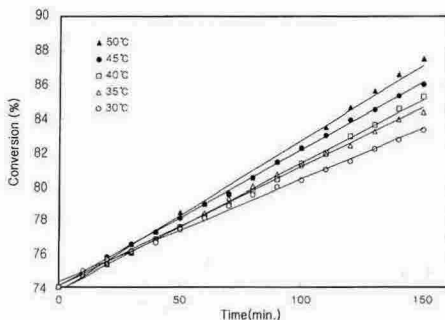


Fig. 5. Variation of PBMA content with the various reaction time and irradiation time. (light intensity=6000 μJ/cm², BMA concentration=2.0M, Initiator concentration = 0.05M H₂O₂)

3.5. 중합반응속도 모델식

Fig. 6은 반응온도(30°C), 광조사에너지(6000 μJ/cm²), BMA의 농도(2.0mole)를 일정하게 고정시킨 조건에서 개시제의 농도별로 중합속도를 구하여 나타낸 것으로 기울기는 0.24이다. Fig. 7은 반응온도(30°C), 광조사에너지(6000 μJ/cm²), 개시제의 농도(0.05mole H₂O₂)를 일정하게 고정시킨 조건에서 단량체의 농도별로 중합속도를 구하여 나타낸 것으로 기울기는 0.33이다. Fig. 8은 반응온도(30°C), BMA의 농도(2.0mole), 개시제의 농도(0.05mole H₂O₂)를 일정하게 고정시킨 조건에서 광조사에너지별로 중합속도를 구하여 나타낸 것으로 기울기는 1.53이다. 이것은 최종적인 중합반응속도 모델식(17)에서 각각의 항에 대한 반응차수를 나타내는 것으로서 광조사에너지에 대해서는 1.53차로 가장 지배적인 항임을 알 수 있다. 그리고 Fig. 9는 중합속도와 반응온도와의 Arrhenius 도해로부터 중합의 활성화에너지 27.19cal/mol을 얻었다. 따라서 BMA에 대한 중합속도 모델식(1)은 다음과 같이 활성화 에너지에 대한 항을 포함하는 식으로 나타낼 수 있다.

$$R = k_p [S]^{0.24} [M]^{0.33} [I]^{1.53} \exp^{(27.19/RT)} \quad (1)$$

Fig. 10은 BMA 단량체의 단일 광중합에서 30분, 90분, 150분의 간격으로 중합액을 채취하여 20분 간격으로 5시간동안 메탄올에 침전, 여과, 건조시켜 얻어진 중합체의 IR spectrum을 측정 한 결과이다. Methyl기의 CH₃축 진동에 의한 흡수(2960cm⁻¹), carbonyl의 강한 신축진동흡수(1750cm⁻¹), ester의 alkyl기의 신축진동(1450~1350cm⁻¹) 및 methylene의 좌우흔들(rocking)에 의한 흡수(720cm⁻¹)가 변화하지 않는 점으로 보아 측쇄가 아닌 주쇄에서의 중합이 이루어지고 있음이 추정된다.

3.6. 열중량분석

PBMA시료의 가열속도를 1~20°C/min로 변화시켜 얻어진 Friedman법에 의한 열중량 감소곡선은 Fig. 11에 나타내었다. 그리고 전보^{1,2)}의 식(15)에서 ln(dc/dt)와 1/T의 관계로부터 얻어진 전환율별 활성화 에너지를 Table 3에 나타내었으며 그 평균값으로 27.5Kcal/mole을 얻었다. 이 값은 단량체의 광중합시에 얻어진 활성화에너지 27.19Kcal/mol보다 다소 적은값으로서 분해가 이루어졌음을 의미한다.

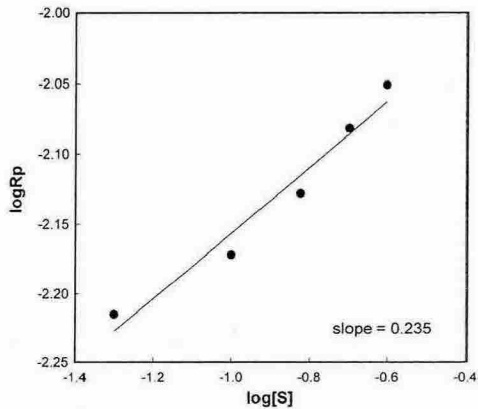


Fig. 6. Relationship between $\log R_p$ and $\log[S]$. (light intensity= $6000 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, $T=30^\circ\text{C}$, BMA concentration= 2M)

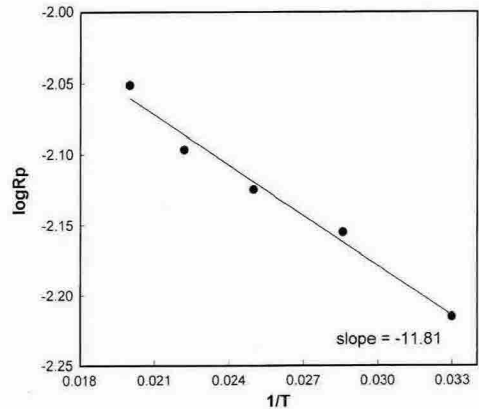


Fig. 9. Plot of $\log R_p$ vs. $1/T$ for photopolymerization of BMA

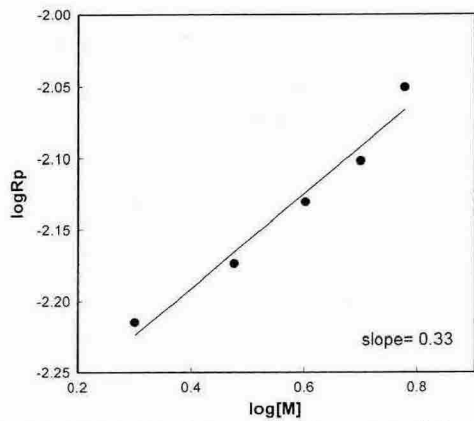


Fig. 7. Relationship between $\log R_p$ and $\log[M]$. (light intensity= $6000 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, $T=30^\circ\text{C}$, Initiator concentration= $0.05\text{M H}_2\text{O}_2$)

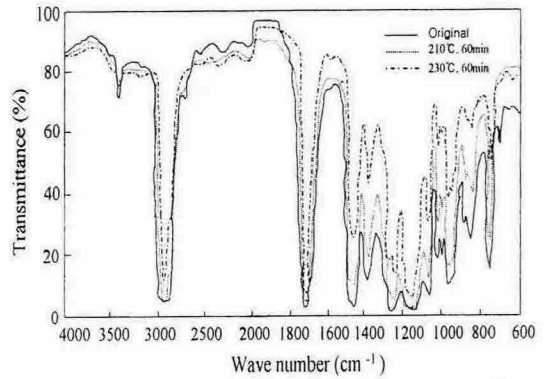


Fig. 10. Infrared spectra of photopolymerization of PBMA film.

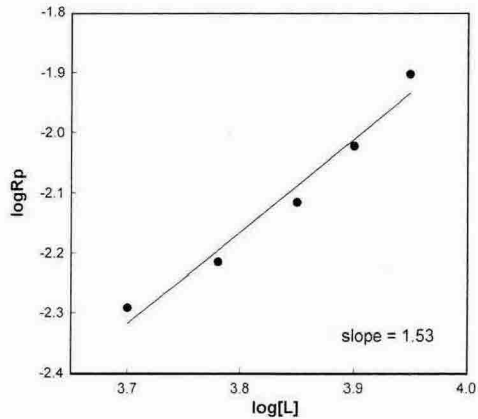


Fig. 8. Relationship between $\log R_p$ and $\log[L]$. (BMA concentration= 2M , $T=30^\circ\text{C}$, Initiator concentration= $0.05\text{M H}_2\text{O}_2$)

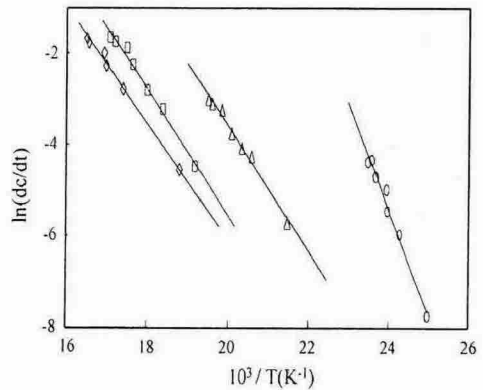


Fig. 11. Friedman plots of the following fractional weight losses for the thermal decomposition of PBMA 0.02- \circ , 0.04- \triangle , 0.1- \square , 0.2- \square , 0.5- \diamond , 0.7- ∇ .

Table 3. Dependence of activation energy upon fractional weight loss of PBMA according to the Friedman's calculations.

Fractional weight loss	Activation energy (Kcal/mol)	Correlation coefficient
0.01	44.3	0.988
0.07	30.2	0.966
0.08	27.8	0.989
0.09	26.2	0.986
0.20	23.3	0.977
0.30	21.0	0.985
0.40	25.0	0.997
0.50	25.9	0.996
0.60	26.9	0.993
0.70	26.0	0.977
0.80	25.5	0.961
0.90	27.5	0.853
Average	27.5	

4. 결론

개시제의 농도 0.05~0.25mole, 반응온도 30~50°C, 단량체의 조성 2.0~6.0mole, 광조사에너지의 세기 5000~9000 μJ/cm² 조건에서 실시한 BMA에 대한 광중합반응으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 개시제의 농도, 단량체의 농도, 광조사에너지의 세기변화에 따라 전효율은 대체로 83~87% 범위이며, 이중 반응온도의 세기변화와 단량체의 농도변화에 따른 전효율의 차이가 높게 나왔다.

2) 반응속도는 광조사에너지의 세기변화에 의한 감도가 빠르고, 대부분의 반응에서 반응개시와 동시에 약 74~80%의 전효율을 나타내고 있으며, 이것은 중합반응초기에 반응이 거의 완결됨을 알 수 있었다.

3) BMA 단량체에 대한 광중합의 활성화에너지는 27.19Kcal/mol로 나타났고, 광중합반응의 속도모델식은 다음과 같았다.

$$R = k_p[S]^{0.24}[M]^{0.33}[I]^{1.53} \exp^{(27.19/RT)}$$

4) 중합체인 PBMA의 Friedman법에 의한 열분해시의 활성화에너지는 27.5Kcal/mol인 것으로 나타났다.

참고문헌

- 1) 주영배, 이내우, 최재욱, 강돈오, 설수덕, 산업안전학회지, Vol. 6, No. 3, p. 68, 2001.
- 2) 이내우, 최재욱, 설수덕, 부경대학교 논문집,

- Vol. 6, p. 297, 2001.
- 3) 田中 誠, 角岡 正弘, “高分子 加工,” Vol. 32, No. 12, p. 5, 1983.
- 4) 한동근, 임승순, Polymer(korea), Vol. 8, No. 5, p. 307, 1984.
- 5) Fukuo T., Kaoru I., Polym. J., Vol. 20, No. 7, p. 565, 1988.
- 6) K. Sahul, L. V. Natarajan, Polm. Letters Ed., Vol. 15, p. 605, 1977.
- 7) Kubota, J. of Appl. Polym. Sci., Vol. 11, p. 2879, 1970.
- 8) E. Ikata, Y. Takeahi, 高分子論文集, Vol. 45, No. 4, p. 357, 1988.
- 9) 채규호, 박광명, Polymer(korea) Vol. 13, No. 3, p. 261, 1989.
- 10) S. Nagaoka, M. Shiota, 高分子論文集, Vol. 38, No. 9, p. 571, 1981.
- 11) S. Lenka, P. L. Nayak, J. of Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., Vol. 21, p. 1871, 1983.
- 12) B. Capek, Hrdlovic, J. of Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., Vol. 13, p. 2671, 1975.
- 13) D. Iscda, A. Towata, The Chem. Soci. of Japan, No. 4, p. 297, 1997.
- 14) P. Dufour, R. E. Knight, Alice Pincus, G. G. Skelhome, T. Tanihata., “Chemistry & Technology of U.V. & E.B. Formulation For coating, Inks & Paints,” Vol. 1, p. 169, 1991.
- 15) 吉田安雄, U.V, E.B 硬化技術, 株式會社 綜合技術 センター出版事業部, p. 178, 昭和 57.
- 16) J. F. Rabek, “Mechanism of photophysical process and photochemical reaction in polymer,” John Wiley and Sons, 1987.
- 17) J. C. Salamone, “polymeric materials encyclopedia,” CRC press, Inc, 1996.
- 18) Mark, Bilales, Overberger, Merges “Encyclopedia of polymer science and engineering,” John Wiley and Sons, 1985.
- 19) Hidefumi, H., Kazuhiko T., Makromol. Chem., Rapid Commun., 1, p. 541, 1980.
- 20) Premamoy G., Pranab K., Sengupta, J. of Polym. Sci., Vol. 17, p. 2119, 1979.
- 21) Turro, N. J. Molern Molecular Photochemistry, The Benjamin/cummings Publishing Co., Inc: Menlo Park, CA, p. 530, 1978.

- 22) Turro, N. J. *Molern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/cummings Publishing Co., Inc: Menlo Park, CA, p. 368, 1978.
- 23) H. Hirai, K. Takeuchi, *J. of polym. Sci., polym. chem. Ed.*, Vol. 23, p. 901, 1985.
- 24) U. S. Nandi and S. R. Palit. *J. polym. Sci.*, p. 17, 65, 1955.
- 25) S. D. Seul and C. S. Ha, *J. Polym.* Vol. 15, No 6, pp. 715~724, 1991.
- 26) M. E. Brown, "Introduction to Thermal Amalysis," Chapman and Hall London, N. Y. 1988.